

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-132591

(43)Date of publication of application : 25.05.1989

(51)Int.Cl.

C07F 7/18

C07F 7/12

C08F230/08

(21)Application number : 62-291541

(71)Applicant : TOSHIBA SILICONE CO LTD

(22)Date of filing : 18.11.1987

(72)Inventor : KABETA KEIJI

(54) DIMERIZED VINYL CYCLOHEPTYL GROUP-CONTAINING SILICON COMPOUND AND ITS PRODUCTION

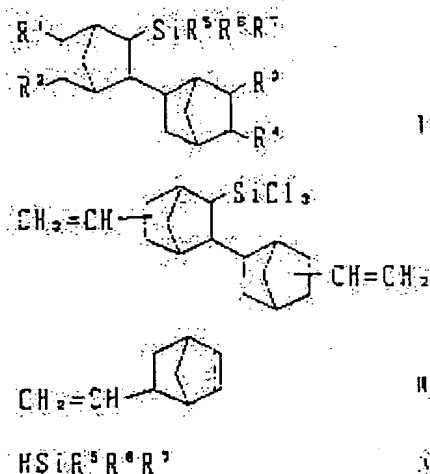
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A compound of formula I [one of R₁ and R₂ is vinyl, while the other is H; one of R₃, R₄ is vinyl, while the other is H; R₅WR₇ are (substituted) monovalent hydrocarbon, alkoxy, halogen].

EXAMPLE: 5-Vinylbicyclo[2.2.1]heptyltrichlorosilane.

USE: A grafting agent, crosslinking agent, modifier, solid surface-treating agent, adhesion intensifier for organic polymers.

PREPARATION: The reaction of 5-vinylbicyclo[2.2.1]hepta-2-ene of formula III with a silane of formula IV is conducted in the presence of a metallic palladium or a palladium complex free from phosphorus ligands and the product is purified by distillation.



⑫ 公開特許公報(A)

平1-132591

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)5月25日

C 07 F 7/18

C-8018-4H

C 08 F 230/08

G-8018-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 二量体化されたビニルビシクロヘプチル基含有ケイ素化合物および
その製造方法

⑯ 特 願 昭62-291541

⑰ 出 願 昭62(1987)11月18日

⑱ 発 明 者 壁 田 桂 次 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内

⑲ 出 願 人 東芝シリコン株式会 東京都港区六本木6丁目2番31号
社

⑳ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

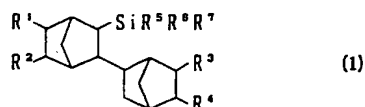
明 細 書

1. 発明の名称

二量体化されたビニルビシクロヘプチル基
含有ケイ素化合物およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1 次の一般式(1)



(式中、R¹およびR²はいずれか一方がビニル
基で残余が水素原子、R³およびR⁴はいずれか
一方がビニル基で残余が水素原子、R⁵、R⁶、
R⁷は互いに同一または相異なる置換または非
置換の1価炭化水素基、アルコキシ基または
ハロゲン原子を示す。)

で表わされる二量体化されたビニルビシクロ
ヘプチル基含有ケイ素化合物。

2 R⁵、R⁶およびR⁷の全てがハロゲン原子であ
る、特許請求の範囲第1項記載のケイ素化合
物。

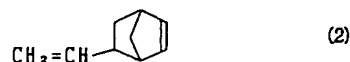
3 R⁵、R⁶およびR⁷の全てが塩素原子である、
特許請求の範囲第1項記載のケイ素化合物。

4 R⁵、R⁶およびR⁷の全てがアルコキシ基であ
る、特許請求の範囲第1項記載のケイ素化合
物。

5 R⁵、R⁶およびR⁷の全てがメトキシ基である、
特許請求の範囲第1項記載のケイ素化合物。

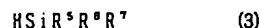
6 R⁵、R⁶およびR⁷の全てがエトキシ基である、
特許請求の範囲第1項記載のケイ素化合物。

7 一般式(2)



で表わされる5-ビニルビシクロ〔2.2.1〕
ヘプター-2-エンと

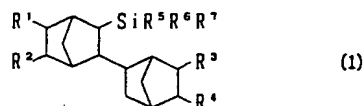
一般式(3)



(式中、R⁵、R⁶、R⁷は互いに同一または相異
なる置換または非置換の1価炭化水素基、ア
ルコキシ基またはハロゲン原子を示す)

で表わされるシラン化合物を、反応触媒とし

てパラジウム金属またはリン化合物を配位子として含まないパラジウム錯体の存在下に反応させ、蒸留によって精製することから成る一般式(1)



(式中、 R^1 および R^2 はいずれか一方がビニル基で残余が水素原子、 R^3 および R^4 はいずれか一方がビニル基で残余が水素原子、 R^5 、 R^6 、 R^7 は前記と同じ)

で表わされる二量体化されたビニルビシクロヘプテル基含有ケイ素化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は、有機高分子の架橋剤または改質剤として有用な分子内に2個のビニル基を含有する不飽和有機ケイ素化合物およびその製造法に関するものである。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

基を含有するケイ素化合物(特開昭62-215608号公報)や5-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプテル基含有ケイ素化合物などが知られている。しかし、これらは有機ポリマーの変性剤として有効であるが、架橋剤または架橋助剤としての作用には若干欠けるところがあった。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、このような欠点を解消し、反応性の高いアルケニル基を有し、かつケイ素原子に結合した有機基を可能な範囲に大きくして、他の重合性モノマーまたは有機ポリマーとの相溶性を高めたものにするることによって、共重合性モノマーおよびポリマーの共架橋剤として有用な有機ケイ素化合物を見出すことであり、さらに当該化合物を工業的に有利に製造する方法を提供することである。

〔発明の構成〕

本発明者は、以上の目的を達成すべく鋭意検討した結果、一般式(2)

ビニル基を有する有機ケイ素化合物としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シランなどが既に公知である。これらシラン類は、シランカップリング剤としてよく知られており、有機高分子と無機充填剤との複合材の物性改善、固体表面または無機充填剤の表面処理による特性改善や接着性の向上などに効果があり、また各種有機高分子の架橋剤または改質剤として幅広く用いられている。

しかしながら、ケイ素原子に結合したビニル基は、炭素原子に結合したビニル基に比べて反応性が異なることが知られており、そのために有機高分子中にビニルシランを導入する方法が制限され、かつ困難であった。さらに、ビニルシランでは有機化合物や有機高分子への相溶性が制限されるなどの欠点もあった。

一方、上記欠点を改善するためにp-ビニルフェニル基のようなアルケニル基置換フェニル



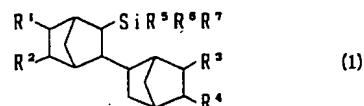
で表わされる5-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エンと

一般式(3)



(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 は互いに同一または相異なる置換または非置換の1価炭化水素基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す)

で表わされるシラン化合物を、反応触媒としてパラジウム金属またはリン化合物を配位子として含まないパラジウム錯体の存在下に反応させると、次の一般式(1)



(式中、 R^1 および R^2 はいずれか一方がビニル基で残余が水素原子、 R^3 および R^4 はいずれか一方がビニル基で残余が水素原子、 R^5 、 R^6 、 R^7 は前記と同じ)

で表わされる二量体化されたビニルビシクロヘブチル基含有ケイ素化合物が生成し、かつ、減圧蒸留によって容易に目的物として精製し得ることを見出し、本発明をなすに至った。

即ち本発明は上記有機材料との反応性および相溶性に優れた二量体化ビニルビシクロヘブチル基結合有機ケイ素化合物およびその製造方法に関する。

本発明に用いられる一般式(2)の5-ビニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプター-2-エンは、環式炭化水素の環内および環外に炭素-炭素二重結合を有しており、これら二重結合の反応性の差違が利用されて環外のビニル基が残り、環内の二重結合が優先的に反応して、二量体化とシリル化が同時に達成されるための原料として選択されたものである。

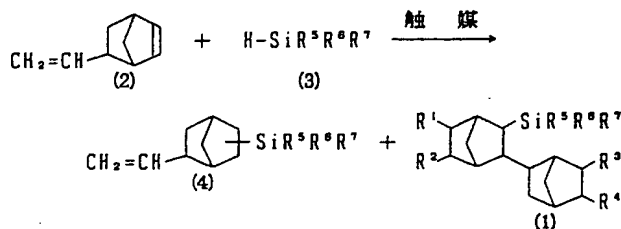
本発明に用いられるシラン化合物は、上記の一般式(3)で示される。式中の R^5 、 R^6 、 R^7 は互いに同一または相異なる置換または非置換の1価炭化水素基、アルコキシ基またはハロゲン原子

を示す。置換または非置換の1価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基のようなアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基のようなシクロアルキル基；2-フェニルエチル基のようなアラルキル基、フェニル基、トリル基のようなアリール基；およびクロロメチル基、クロロフェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基のような置換炭化水素基などが例示される。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが例示される。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示されるが、加水分解性や入手の容易さから塩素原子が特に好ましい。

これらシラン化合物は、例えばトリメチルシラン、トリエチルシラン、ジメチルエチルシラン、ジメチルプロピルシラン、ジメチルフェニルシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリクロロシランなどが例示されるが、反応収率の点からは

トリクロロシランが原料として好ましい。

本発明に用いられるパラジウム系触媒としては、パラジウム金属、パラジウムの0価錯体またはパラジウムの2価錯体のいずれの群から選ぶことができるが、本発明の反応を選択的に進行させるにはその配位子としてリン化合物を含まないことが重要である。すなわち、リン化合物を配位子とするパラジウム錯体を使用すると、次の反応式



で示される一般式(4)の化合物が高収率で得られるのみで、本発明の化合物(1)は殆ど得られないかまたは低収率でしか得られない。従って、本発明で用いられる触媒としては、例えばパラジウムチャコールのような金属、ジクロロビス

(ベンゾニトリル)パラジウム(II)、ジプロモビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム(II)、ジクロロビス(カーアリル)パラジウム(II)、ビス(アセチルアセトナト)パラジウム(II)、パラジウムジクロライドのような2価錯体などが例示される。これらの中では、反応性および収率などから、パラジウムチャコール、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)、ジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム(II)、ビス(アセチルアセトナト)パラジウム(II)などが好ましい。

なお、式(2)のビニル基が水素原子に置換したビシクロ〔2.2.1〕ヘプター-2-エンとトリクロロシランとの反応で、触媒として塩化白金酸を用いた例が報告されている(J. Gen. Chem. USSR, 31〔4〕, 1109~1117(1961))が、この場合には(1)に相当する化合物が低収率でしか得られず、本発明の触媒として適当でないことが示されて

いる。

パラジウム触媒の量は、5-ビニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプター2-エン 100重量部当たり 0.001 ~ 5.0重量部の範囲が好ましく、さらに 0.01 ~ 1.0重量部が好ましい。触媒の添加量が 0.001重量部未満では反応速度が十分でなく、また 5.0重量部を超えて加えても反応速度の向上がみられないばかりでなく、経済的な面からも好ましくない。

5-ビニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプター2-エンに対するシラン化合物の仕込みモル比は、実用面から 0.4~1.0 の範囲が好ましいが、特に限定するものではない。ヒドロシリル化の反応温度は-30~150 °Cの範囲で実施し得るが、好ましくは10~110 °Cの範囲で通常実施される。この反応時の圧力は常圧で一般に行われるが、必要であれば加圧または減圧の状態であってもよい。

本発明を実施するに当たり、出発物質として一般式(3)で示されるシラン化合物が使用できる

のようなケトン系溶剤およびジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのような非プロトン系極性溶剤などが例示される。

反応時間は、用いる原料、触媒、あるいは溶媒、反応温度などにより異なるため、特に限定するものではない。ただし、通常は 0.5~6 時間で反応を完結させるように条件設定が行われる。反応は通常の方法によってなされる。例えば、5-ビニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプター2-エンとパラジウム触媒の混合物を攪拌しながら所定の温度に加熱しておき、それにトリクロロシランなどのシラン化合物を滴下して通常実施される。得られた化合物の精製は、選択性の高い反応によって得られたものであるから、蒸留によって容易に行うことができる。その際に、得られた化合物の熱安定性を増すために、予め公知の適当な酸化防止剤を添加してから蒸留したり、また得られた精製化合物に該酸化防止剤の適量を添加したりすることは、常套手段として何等差し支えないことである。

が、反応収率の面からトリクロロシランを使用し、その反応生成物を得た後に該クロロシランを用いてアルコキシ化やグリニャール反応によるアルキル化などを実施してもよいことは当然である。また、反応の際に使用する溶媒は、特に必要とするものではないが、触媒の溶解性を高めたりあるいは温度制御を行うために使用しても差し支えない。このような溶媒としては、クロロシランと反応性のない溶媒が使用でき、例えばトルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、ナフサ、ミネラルスピリット、石油ベンジンのような炭化水素系溶剤；クロロホルム；四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、1,1,1-トリクロロエチレンのようなハロゲン化炭化水素系溶剤；エチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテルのようなエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルのようなエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン

〔発明の効果〕

上記した本発明の方法によって製造された二量体化されたビニルビシクロヘプチル基含有ケイ素化合物は、高収率、高純度で工業的に得られ、また環外に反応性の高いビニル基を有する大形の有機基を持っているために、他の重合性モノマーまたは有機ポリマーとの相溶性が良好であり、しかも加水分解性基または安定な有機基の結合したケイ素原子を有している。

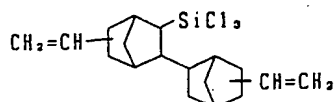
従って、該化合物は、二重結合含有有機モノマーとの共重合体が容易に得られ、また他の有機ポリマーに対するグラフト化剤、架橋剤または変性剤として、あるいは固体表面に対する処理剤または接着向上剤などとして有用かつ効果のあるものである。

〔実施例〕

以下において、実施例を掲げ、本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例中の部はいずれも重量部を表すものとする。

実施例 1

塩化カルシウム管をつけた還流冷却器、温度計、滴下ロートおよび攪拌機を備えた四ツ口フラスコに、5-ビニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプター-2-エン 240部(2.0モル) および10%パラジウムチャコール0.25部を仕込み、攪拌しながら80℃に加熱する。その混合溶液にトリクロシラン 175部(1.29モル)を3時間かけて滴下した。その後、さらに90℃で2時間、加熱攪拌を行い、反応を終了させた。得られた反応混合物を減圧下(2mmHg)に蒸留し、無色透明液体で沸点 173~175℃の留分 233部(収率62%)を得た。この留分について屈折率、比重、IR、NMR、質量スペクトルおよび元素分析の測定を行った。その結果を第1表に示したが、得られた化合物の構造式は上記の測定結果から次式



で示されるものであった。また、その純度をガスクロマトグラフィーにより測定したところ99.2

ら、生成物は実施例1の化合物の塩素がメトキシ基に置換されたものであることが確かめられた。又化合物の純度をガスクロマトグラフィーにより測定したところ99.9%であった。

実施例3

実施例2のメタノールをエタノール55.2部(1.2モル)に変える以外は全く同様にして、沸点160~161℃/1.5mmHgのエトキシ基置換誘導体72.0部(収率89%)を得た。この化合物は無色透明の液体であり、その試験結果は第1表に示した通りであった。また、この化合物の純度はガスクロマトグラフィーにより測定したところ99.8%であった。さらに、この化合物のIRスペクトル、NMRスペクトルの測定チャートをそれぞれ第3図および第4図として示した。

実施例4

実施例1で用いたと同様の四ツ口フラスコに、実施例3で得たトリエトキシシラン誘導体20.2部(0.05モル)およびジエチルエーテル 100mlを仕込み、臭化メチルマグネシウムのエーテル

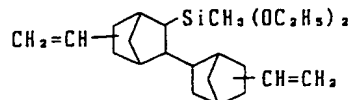
%であった。この化合物のIRスペクトルおよびNMRスペクトルの測定チャートをそれぞれ第1図および第2図として示した。

なお、この化合物の初留について同様の分析をした結果では、5-ビニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプテリトリクロシランおよびその異性体であることが認められた。

実施例2

実施例1で用いたと同じ四ツ口フラスコに、n-ヘキサン 132部、メタノール38.4部(1.2モル)およびピリジン63.2部(0.8モル)を仕込み、実施例1で得た反応物75.1部(0.2モル)を、液温を20℃以下に保ち、攪拌しながら1時間で滴下した。滴下終了後、さらに室温で2時間攪拌を続けた。この反応液から副生したピリジン塩酸塩を濾別し、得られた濾液を減圧下に蒸留して沸点 130~131℃/1.0mmHgの生成物63.2部(収率87%)を得た。この生成物は無色透明の液体であり、実施例1と全く同様の試験法で測定を行い、その結果を第1表に示した。結果か

溶液(力価=1.0) 50mlを、20℃の液温に保ち、攪拌しながら1時間で滴下した。滴下終了後、室温でさらに1時間攪拌を続けた。この反応液から生成した塩化マグネシウムを濾別し、その濾液のエーテルを除いてから最終的に減圧蒸留を行った。反応生成物として沸点155~156℃/2.0mmHgの留分を11.4部得た。この化合物は無色透明の液体であり、実施例1と同様の試験結果から、次式



の化学構造を有することが判明した。この化合物の収率は61%であり、ガスクロマトグラフィーでの純度は99.4%であった。

実施例5

実施例1のパラジウムチャコールの代わりにジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム0.1部を使用する以外は全く同様にした反応物228部(収率61%)を得た。その試験結果および純

度は実施例1と全く同等であった。

比較例1

実施例5のパラジウム触媒の代わりにジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.1部を使用して、同様の反応を行った。反応生成物は、無色透明の液体で沸点85~87℃/4mmHgの留分297部を得た。この留分について屈折率、比重、IR、NMRの測定を行うと、次のような結果であった。

屈折率; n_D^{25} 1.5080

比重; d_4^{25} 1.229

IR(液膜法); 3070 cm^{-1} (二重結合の νCH)、
2950, 2860 cm^{-1} (脂肪族 νCH)、1635 cm^{-1}
($\nu\text{C}=\text{C}$)、990, 910 cm^{-1} (二重結合の δCH)

NMR; (90MHz, 溶媒 CCl_4 , 中部標準TMS)

0.95~3.00ppm (m, 10H, 脂肪族プロトン)

5.00~5.10ppm (m, 2H, ビニル基のプロトン)

5.95~6.10ppm (m, 1H, ビニル基のプロトン)

以上の結果から、得られた留分は5-ビニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプチルトリクロロシランおよびその置換位置の異なる異性体であることが確認された。この収率は90%の収率で、しかもガスクロマトグラフィーにより98.5%の高純度であった。

比較例2

触媒として5%白金チャコール0.5部を用いた以外は比較例1と全く同様の反応を行った。この反応物を減圧蒸留し、沸点85~89℃/4mmHg 250部の透明液体を得た。この留分について比較例1と同様の測定を行ったが、5-ビニルビシクロ〔2.2.1〕ヘプチルトリクロロシラン、5-(2-トリクロロシリルエチル)ビシクロ〔2.2.1〕ヘプター-2-エンの混合物であることが確認され、目的物は含まれていなかった。次に、蒸留残渣をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、高沸点物が9.8%しか含まれていなかった。

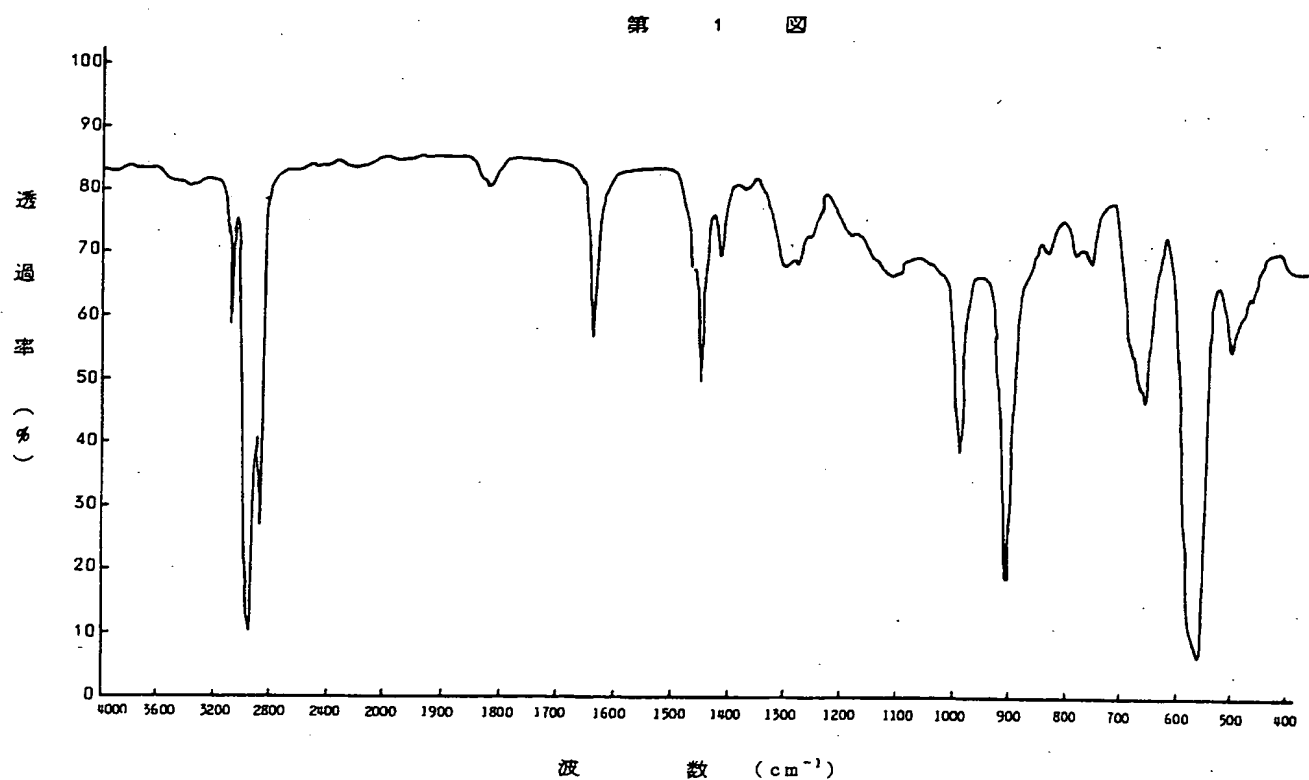
第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
$\text{R}^1; \text{R}^2; \text{R}^3$	$\text{Cl}; \text{Cl}; \text{Cl}$	$\text{OMe}; \text{OMe}; \text{OMe}$	$\text{OEt}; \text{OEt}; \text{OEt}$	$\text{Me}; \text{OEt}; \text{OEt}$
沸点 (℃/mmHg)	173~175/2.0	130~131/1.0	160~161/1.5	155~156/2.0
屈折率 (n_D^{25})	1.5340	1.4989	1.4877	1.4880
比重 (d_4^{25})	1.191	1.045	1.005	1.003
赤外線吸収スペクトル (cm^{-1})	3070 (二重結合の νCH) 2950 (脂肪族 νCH) 2860 (" 1640 ($\nu\text{C}=\text{C}$) 990 ($\delta\text{C}=\text{C}$) 910 ("	3070 (二重結合の νCH) 2950 (脂肪族 νCH) 2860 (" 2840 (" 1640 ($\nu\text{C}=\text{C}$) 1090 ($\delta\text{Si}-\text{O}-\text{C}$) 990 ($\delta\text{C}=\text{C}$) 910 ("	3070 (二重結合の νCH) 2950 (脂肪族 νCH) 2860 (" 1640 ($\nu\text{C}=\text{C}$) 1100 ($\delta\text{Si}-\text{O}-\text{C}$) 990 ($\delta\text{C}=\text{C}$) 910 ("	3070 (二重結合の νCH) 2950 (脂肪族 νCH) 2860 (" 1640 ($\nu\text{C}=\text{C}$) 1280 ($\nu\text{Si}-\text{Me}$) 1100 ($\delta\text{Si}-\text{O}-\text{C}$) 990 ($\delta\text{C}=\text{C}$) 910 ("
核磁気共鳴スペクトル (90MHz, CCl_4 , δ)	0.70~2.95 (m, 19H, 脂肪族CH) 4.72~5.35 (m, 4H, 二重結合CH) 5.35~6.15 (m, 2H, 二重結合CH)	0.60~2.80 (m, 19H, 脂肪族CH) 3.57 (s, 9H, $-\text{OCH}_3$) 4.70~5.20 (m, 4H, 二重結合CH) 5.50~6.17 (m, 2H, 二重結合CH)	0.60~2.80 (m, 19H, 脂肪族CH) 1.20 (t, $J=7\text{Hz}$, 9H, OCCCH_3) 3.80 (q, $J=7\text{Hz}$, 6H, OCH_2) 4.70~5.20 (m, 4H, 二重結合CH) 5.50~6.17 (m, 2H, 二重結合CH)	0.04 (s, 3H, $-\text{Si}-\text{CH}_3$) 0.60~2.80 (m, 19H, 脂肪族CH) 1.20 (t, $J=7\text{Hz}$, 6H, OCCCH_3) 3.80 (q, $J=7\text{Hz}$, 4H, OCH_2) 4.70~5.20 (m, 4H, 二重結合CH) 5.50~6.17 (m, 2H, 二重結合CH)
質量スペクトル (M^+)	374	362	404	374
元素分析 (%) (カッコ内は計算値)	C: 57.46 (57.48) H: 6.70 (6.70) Si: 7.46 (7.47) Cl: 28.38 (28.35)	C: 69.53 (69.56) H: 9.48 (9.45) Si: 7.74 (7.75)	C: 71.23 (71.24) H: 9.97 (9.96) Si: 6.94 (6.94)	C: 73.71 (73.74) H: 10.19 (10.22) Si: 7.48 (7.50)

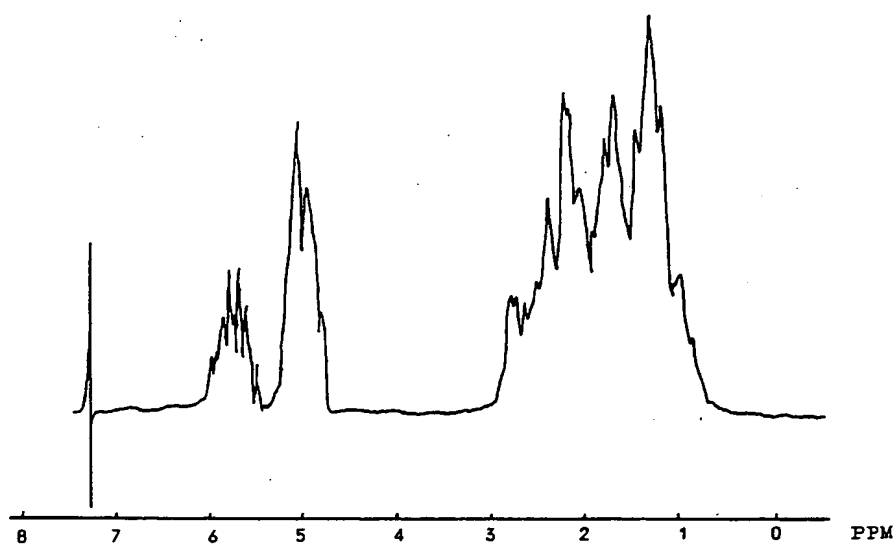
4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図は夫々実施例1において得られた本発明化合物のIRチャート、NMRチャートであり、第3図、第4図は夫々実施例3において得られた本発明化合物のIRチャート、NMRチャートである。

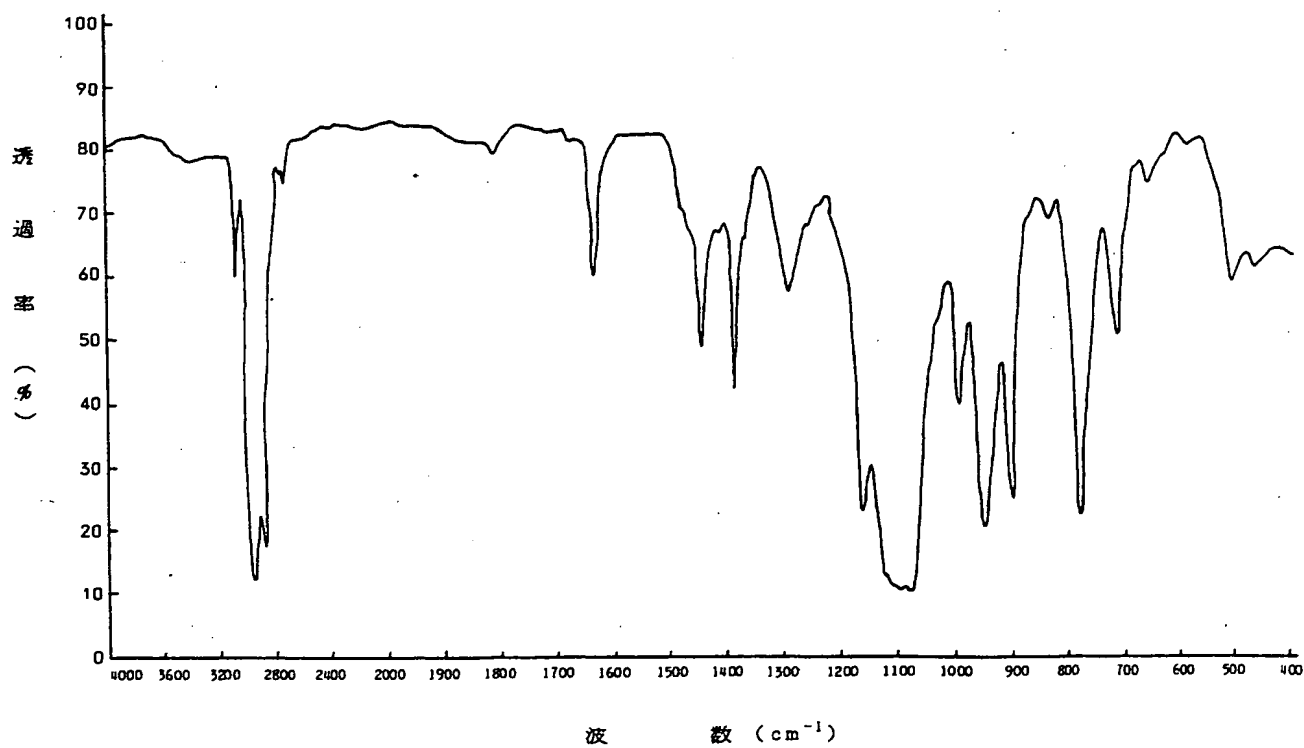
出願人代理人 古 谷 馨



第 2 図



第 3 図



第 4 図

